

10609456

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Deutsche Kl.: 39 b5, 33/02

(D1)

⑩
⑪
⑫
⑬
⑭

Offenlegungsschrift 1595 724

Aktenzeichen: P 15 95 724.1 (G 45891)

Anmeldetag: 1. Februar 1966

Offenlegungstag: 23. April 1970

Ausstellungspriorität: —

⑮
⑯
⑰
⑱

Unionspriorität

Datum: 9. Februar 1965

Land: V. St. v. Amerika

Aktenzeichen: 431465

⑳

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von Polybenzoxazolen

㉑

Zusatz zu: —

㉒

Ausscheidung aus: —

㉓

Anmelder: General Electric Company, Schenectady, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Eggert, Dipl.-Chem. Dr. Hans-Gunther, Patentanwalt,
5000 Köln-Lindenthal

㉔

Als Erfinder benannt: Kantor, Simon William; Sonnenberg, Joseph;
Schenectady, N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 3. 7. 1969
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

1595 724

ORIGINAL INSPECTED

© 4. 70 009 817/1746

8/10

Dr Expl.

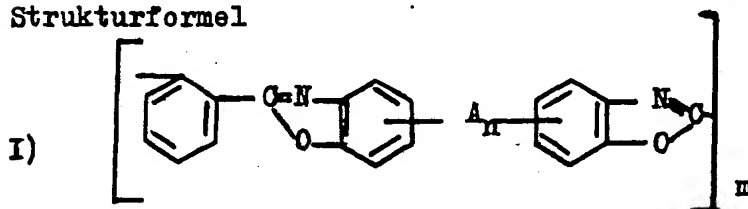
Köln, den 27.1.1966
Eg/Ar

General Electric Company,

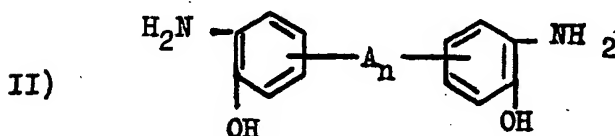
1 River Road, Schenectady 5, New York (V.St.A.).

Verfahren zur Herstellung von Polybenzoxazolen

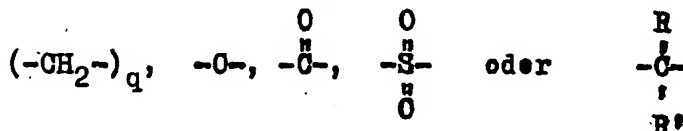
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polybenzoxazolen, die aus wiederkehrenden Einheiten der Strukturformel



bestehen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man Diaminoverbindungen der Formel



gegebenenfalls in Gegenwart eines Lösungsmittels umgesetzt, wobei A in den vorstehenden Formeln ein Rest der Formel



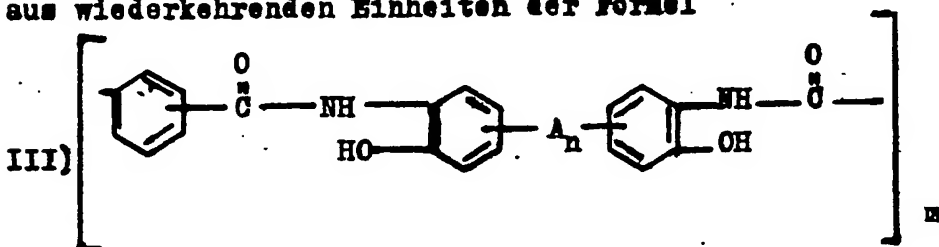
ist, R und R' einwertige Kohlenwasserstoffreste sind, m eine ganze Zahl von mehr als 30, z.B. bis zu 10 000 oder mehr und zweckmäßig von 100-5000 ist, n die Zahl 0 oder 1 und q eine ganze Zahl von 1-8 ist und die O-C-Bindungen/von A in p-Stellung zu den Sauerstoff- oder Stickstoffatomen n stehen,

009817/1746

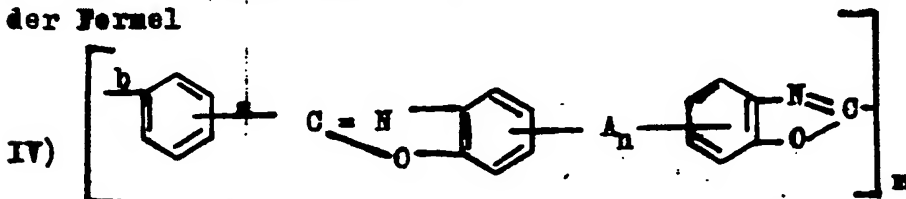
ORIGINAL INSPECTED

und zwar sowohl in den Diaminoverbindungen der Formel II als auch in den endgültigen Polybenzoxazolen der Formel I. Wenn n Null ist, dürfen die Bindungen zwischen den beiden benachbarten Phenylresten nicht in o-Stellung zum Stickstoff- oder Sauerstoffatom (d.h. den Benzoxazolbildenden Ringsubstituenten) stehen.

Gegenstand des deutschen Patents.....(Patentanmeldung..... entsprechend der U.S.A.-Patentanmeldung 431 402) der Anmelderin ist ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, die aus wiederkehrenden Einheiten der Formel



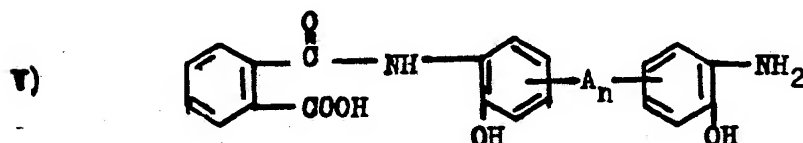
bestehen, worin A, m und n die oben genannte Bedeutung haben, und worin die C-O-Bindungen von A in p-Stellung zu den Amino- oder Hydroxylgruppen stehen. Gemäß diesem Patent werden diese Polyamide durch Umsetzung von Isophthaleoyl- oder Terephthaleoylchlorid mit einer Aminobiphenylverbindung, die eine ring-substituierte Hydroxylgruppe an jedem Arylkern enthält, in Gegenwart eines Akzeptors für Halogenwasserstoff hergestellt. Die auf diese Weise gebildeten Polyamide werden dann in Polybenzoxazole umgewandelt, die aus wiederkehrenden Einheiten der Formel



bestehen, worin A, m und n die gleiche Bedeutung wie in Formel III haben und die Bindung a in m- oder in p-Stellung zu b steht. Die Umwandlung wird vorgenommen, indem das Polyamid für eine zur Bildung des Oxazolrings genügende Dauer auf Temperaturen von etwa 200-350°C erhitzt wird.

009817/1746

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß es im Gegensatz zu dem den Gegenstand der vorstehend genannten Anmeldung bildenden und die Herstellung von Polybenzoxazolen betreffenden Verfahren, bei dem es zuerst notwendig ist, bis zum Hydroxypolyamid-zustand zu gehen, wenn die vorstehend genannten Phthaleylhalogenide verwendet werden, möglich ist, Polybenzoxazole auf einem gänzlich anderen Wege unter Verwendung von Phthalsäureanhydrid für die Umsetzung mit der Diaminoverbindung der Formel II herzustellen. Es wurde ferner gefunden, daß es nach einem Kennzeichen der Erfindung möglich ist, eine direkte Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit der Diaminoverbindung bei Temperaturen bis hinab zu Raumtemperatur zweckmäßig in Gegenwart eines Lösungsmittels für die Reaktionsteilnehmer durchzuführen und hierbei die Notwendigkeit der Verwendung eines Akzeptors für Halogenwasserstoff auszuschalten. Hierbei werden im allgemeinen niedrigsiedende Lösungsmittel verwendet und Reaktionsprodukte der Formel



erhalten, worin A und n die bereits genannte Bedeutung haben. Diese Verbindungen können dann zweckmäßig unter Ausschluß von Sauerstoff auf etwa 250-350°C erhitzt werden, wodurch das Polybenzoxazol der Formel I gebildet wird.

Nach einer anderen Ausführungsform zur Durchführung der Erfindung unter Verwendung der vorstehend genannten Reaktionsteilnehmer bildet man eine Lösung des Phthalsäureanhydrids und der Diaminoverbindung der Formel II in einem Lösungsmittel, wie Kresol oder Phenol, erhitzt die Reaktionsteilnehmer auf die Rückflusstemperatur der Masse von beispielsweise 180-210°C, wobei ein niedrigmolekulares Polymeres er-

halten wird, das von der Verbindung der Formel V stammt, isoliert dieses niedrigmolekulare Polymere, indem zunächst das Lösungsmittel entfernt wird, und erhitzt anschließend das Polymere erneut auf etwa 250-350°C, wobei das Polybenzoxazol erhalten wird.

Schließlich ist es auch möglich, das Phthalsäureanhydrid und die Diaminoverbindung der Formel II umzusetzen, indem man zuerst die Reaktionsteilnehmer in einer Substanz löst, die nur bei erhöhten Temperaturen ein Lösungsmittel für die Reaktionsteilnehmer ist, z.B. in o-Phenylphenol, m-Terphenyl, das Gemisch auf die Rückflusstemperatur der Masse von beispielsweise etwa 250-350°C erhitzt, wodurch direkt das Polybenzoxazol unter gleichzeitiger Bildung von Wasser erhalten wird.

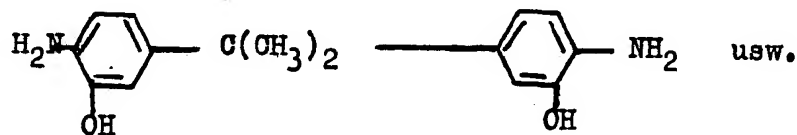
Die Tatsache, daß es möglich ist, die Diaminoverbindung und ein o-Phthalsäurederivat, wie Phthalsäureanhydrid, umzusetzen, wobei schließlich hochmolekulare Polymere erhalten werden, war völlig überraschend und konnte in keiner Weise vorausgesehen werden, da bei Versuchen, Polybenzoxazole aus der genannten Diaminoverbindung und o-Phthaloylhalogeniden herzustellen, nur sehr niedrigmolekulare Polymere bei gleichzeitiger Bildung von cyclischen Imidstrukturen, die die weitere Bildung von höhermolekularen Produkten verhinderten, erhalten wurden.

Die Erfindung ermöglicht es, falls gewünscht, die Verarbeitung, die notwendig ist, um die aus wiederkehrenden Einheiten der Formel I bestehenden Polybenzoxazole zu erhalten, auf ein einstufiges Verfahren zu reduzieren und ein im wesentlichen reines Produkt zu erhalten. Durch Ausschaltung der Notwendigkeit der Verwendung von Phthaloylhalogeniden bei gleichzeitigem Freiwerden von Halogenwasserstoff werden zusätzliche Betriebskosten für die Entfernung des Halogenwasserstoffs vermieden.

BAD ORIGINAL

009817/1746

Für die Zwecke der Erfindung geeignete Diaminoverbindungen sind beispielsweise 3,3'-Dihydroxybenzidin, 3,4'-Diamino-3',4'-dihydroxybiphenyl, 3,3'-Dihydroxy-4,4'-diaminodiphenylxyd, 3,3'-Dihydroxy-4,4'-diaminodiphenylsulfon, 2,2'-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)propan, Bis(3-hydroxy-4-aminophenyl)-methan, 3,3'-Dihydroxy-4,4'-diaminodiphenzophenon, 1,2-Bis(3-hydroxy-4-aminophenyl)äthan, 1,3-Bis(3-hydroxy-4-aminophenyl)propan und 2,2-Bis(3-hydroxy-4-aminophenyl)propan der Formel



Natürlich können auch andere Diaminoverbindungen verwendet werden, insbesondere wenn n und q in der Formel II variiert werden. Bei den vorstehend genannten Verbindungen können R und R' gleiche oder verschiedene einwertige Kohlenwasserstoffreste sein, z.B. aliphatische (einschließlich der gesättigten und ungesättigten aliphatischen Reste) Aryl-, Aralkyl- und Alkarylreste, z.B. Methyl, Äthyl, Propyl, Butyl, Vinyl, Allyl, Methallyl, Styryl, Cyclohexyl, Allylphenyl, Phenyl, Benzyl, Xyl, Toly, usw. Durch die Anwesenheit von olefinischen ungesättigten Resten wird dem Polybenzoxazol durch die Vinyl Doppelbindung zusätzliche Funktionalität verliehen. Die Anwesenheit von inerten Substituenten am Phthalsäureanhydrid, z.B. von 1-4 Halogenen, wie Chlor, ist nicht ausgeschlossen.

Bei der Herstellung dieser Polybenzoxazole werden zweckmäßig Lösungsmittel verwendet, in denen die oben genannten beiden Reaktionsteilnehmer (entweder bei Raumtemperatur oder bei erhöhten Temperaturen) und das Polymere löslich sind. Als Lösungsmittel eignen sich hierbei beispielsweise Phenol, Kresol, o-Phenylphenol, m-Terphenyl, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-2-pyrrolidon und N,N-Dimethylformamid. Die Temperatur, bei der diese Lösungsmittel verwendet werden können, hängt davon ab, bei welcher Temperatur die Lösungsmittel flüssig sind.

009817/1746

BAD ORIGINAL

Im allgemeinen sollten die Diaminoverbindung und das Phthalsäureanhydrid in praktisch äquimolaren Konzentrationen umgesetzt werden. Ein 5%iger molarer Überschuss jedes der Reaktionsteilnehmer ist nicht ausgeschlossen, insbesondere bei der Herstellung von niedrigmolekularen Produkten.

Die Umsetzung zwischen der Diaminoverbindung und dem Phthalsäureanhydrid wird gewöhnlich bei einer Temperatur von etwa 0-200°C oder darüber durchgeführt. Wie bereits erwähnt, sind unter gewissen Reaktionsbedingungen häufig übermäßig hohe Temperaturen unnötig, da die Reaktion bei Raumtemperatur (25-30°C) stattfinden kann. Durch anschließendes Erhitzen auf erhöhte Temperaturen wird das Polybenzoxazol gebildet.

Die gemäß der Erfindung hergestellten Polybenzoxazole haben im Gegensatz zu den meistens unlöslichen und unschmelzbaren Polybenzoxazolen, die aus Isophthaloyl- oder Terephthaloylhalogeniden hergestellt werden, die ungewöhnliche Eigenschaft, daß sie schmelzbar und in vielen organischen Lösungsmitteln löslich sind. Die Polybenzoxazole der Formel I haben gute Festigkeit sowohl bei normalen Temperaturen als auch bei erhöhten Temperaturen und sind bei Raumtemperatur sehr geschmeidig. Da diese Polymeren schmelzbar und löslich sind, können sie stranggepresst oder in geeigneten Lösungsmitteln gelöst und für Überzugszwecke oder andere Schutzaufgaben verwendet werden. Folien und Fasern können aus diesen Benzoxazolen durch Strangpressen oder Gießen aus Lösungen hergestellt und dann zur Erhöhung der Festigkeit orientiert werden.

Die Polybenzoxazole, die aus Einheiten der Formel I bestehen, finden ferner Anwendung als hitzebeständige Überzüge für die verschiedensten Oberflächen und als Isolierung für elektrische Leiter. Auf Grund des hohen Schmelzpunktes dieser Polybenzoxazole (etwa 300°C oder darüber) und auf Grund ihrer hervorragenden Beständigkeit gegen Hydrolyse und Wettereinflüsse eignen sie sich ausgezeichnet als Mutauskleidung in Motoren. Folien aus den Benzoxazolen können zum Umhüllen und

009817/1746

BAD ORIGINAL

Einschließen verwendet werden, wo es auf Beständigkeit gegen erhöhte Temperaturen und Feuchtigkeit ankommt. Aus den Polybenzoxazolen hergestellte Fasern können zur Herstellung von Stoffen und Geweben verwendet werden, die hohe Hitzebeständigkeit aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Polybenzoxazole können mit Grenzviskositäten im Bereich von etwa 0,1-3,5 oder darüber, gemessen bei 25°C in Kresol oder konzentrierter Schwefelsäure (etwa 98%ig), hergestellt werden. Die Molekulargewichte dieser Polymeren (gemessen beispielsweise nach Methoden auf der Grundlage des osmotischen Drucks oder durch Lichtstreuung) können zwischen 5000 und weit über 500.000 liegen.

In den folgenden Beispielen beziehen sich die Mengenangaben auf das Gewicht. Wenn Analysenwerte angegeben werden, sind die Werte in Klammern die theoretischen Werte.

Herstellung von 3,3'-Dihydroxybenzidin

3,3'-Dihydroxybenzidin wurde durch Umsetzung von 3,3'-Dimethoxybenzidin mit 57%iger Jodwasserstoffsäure nach der Methode von Burkhardt und Wood (J.Chem.Soc., 151 (1929) hergestellt. Die Herstellung dieser Verbindung ist ferner in der U.S.A.-Patentschrift 2 497 248 beschrieben. Das rohe Produkt wurde aus einem Dimethylacetamid-Wasser-Gemisch unkristallisiert, mit Äthylalkohol gewaschen und getrocknet. Das gereinigte Produkt wurde als 3,3'-Dihydroxybenzidin identifiziert.

Herstellung von 3,3'-Diamino-4,4'-dihydroxybiphenyl

Zu einer Lösung von 15 g (0,08 Mol) 4,4'-Dihydroxybiphenyl in 810 ml Essigsäure wurden tropfenweise bei 70°C 10,14 ml (0,16 Mol) konzentrierte Salpetersäure gegeben. Die Lösung wurde dunkel und färbte sich rot, und bald begannen orange-farbene Kristalle zu erscheinen. Das Gemisch wurde 30 Minuten beim Siedepunkt von 118°C gehalten und nach Abkühlung filtriert. Die Fällung wurde abgetrennt, mit Essigsäure gewaschen

009817/1746

BAD ORIGINAL

und getrocknet, wobei 15,3 g 3,3'-Dinitro-4,4'-dihydroxybiphenyl vom Schmelzpunkt 284-285°C erhalten wurden. Eine Lösung von 5 g des nitrierten Biphenyls in etwa 125 ml Pyridin wurde in einer Paar-Schüttelvorrichtung unter Verwendung von Platinoxid als Katalysator bei 120°C hydriert. Die Wasserstoffaufnahme war schnell und praktisch quantitativ. Die gekühlte Pyridinlösung wurde filtriert, das Pyridin entfernt und der Rückstand mit Äthanol gekocht, wobei das gewünschte 3,3'-Diamino-4,4'-dihydroxybiphenyl gebildet wurde. Dieses Material wurde durch Auflösung in Dimethylacetamid und Behandlung mit Aktivkohle weiter gereinigt. Zum Filtrat wurde heißes Wasser gegeben, wobei die vorstehend beschriebene Diaminoverbindung erhalten wurde, deren Schmelzpunkt etwas über 300°C lag. Die Analyse bestätigte die Identität dieser Verbindung dadurch, daß sie 66,3% (66,7%) C, 5,4% (5,6%) H und 12,8% (13,0%) N enthielt.

Herstellung von 2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)propan

Etwa 5 ml (0,08 Mol) konzentrierte Salpetersäure, die mit 1,6 ml Wasser verdünnt war, und 15 ml Essigsäure wurden bei 14-16°C zu einer Lösung von 9,0 g 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (0,04 Mol) in 60 ml kalter Essigsäure gegeben. Anschließend wurde das Gemisch 30 Minuten bei etwa Raumtemperatur (25-28°C) gerührt. Nach Abkühlung des Gemisches auf einen Wert unterhalb Raumtemperatur wurde eine Fällung erhalten, die gewaschen und aus Essigsäure umkristallisiert wurde, wobei 2,2-Bis(3-nitro-4-hydroxyphenyl)propan vom Schmelzpunkt 134,5-135,0°C erhalten wurde. Die Identität dieser Verbindung wurde durch die Analyse bestätigt, die ergab, daß sie 56,5% (56,6%) C, 4,5% (4,4%) H und 8,6% (8,8%) N enthielt. Eine Lösung von 1,6 g dieser Dinitroverbindung in 250 ml absolutem Alkohol wurde bei Raumtemperatur in einer Paar-Schüttelvorrichtung unter Verwendung von 0,1 g Platinoxid als Katalysator hydriert, bis die theoretische Wasserstoffmenge aufgenommen war. Die Äthanollösung wurde erhitzt

009817/1746

und der Katalysator durch Filtration entfernt. Durch Eingengung der Äthanollösung wurden Kristalle vom Schmelzpunkt 258-261°C erhalten. Nach zweimaliger Umkristallisation aus absolutem Äthanol wurde ein Produkt erhalten, das durch Analyse als die vorstehend beschriebene Diaminoverbindung identifiziert wurde.

Analysenwerte: 68,8% (69,7%) C, 7,2% (7,0%) H, 9,8% (10,9%) N.

Herstellung von 3,3'-Diamino-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon

Etwa 25 g (0,10 Mol) 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, das in 80 ml Wasser suspendiert war, wurden mit 120 ml Salpetersäure behandelt. Nach 3-stündigem Erhitzen auf dem Dampfbad wurde das gelbe Produkt abgetrennt, in heißem Wasser gewaschen und dann in einer geringen Äthanolmenge gekocht. Nach Umkristallisation aus Äthanol wurde das 3,3'-Dinitro-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon vom Schmelzpunkt 238,5-240°C erhalten. Eine Lösung von 6,8 g des Dinitrosulfons in 80 ml Pyridin wurden in einer Paar-Schüttelvorrichtung unter Verwendung von Platinoxid als Katalysator hydriert. Wasserstoff wurde zunächst bei Raumtemperatur und dann bei 115°C aufgenommen, bis 95% der theoretischen Wasserstoffmenge verbraucht waren. Die Pyridinlösung wurde zur Trockene eingedampft und der Rückstand in Methanol aufgenommen und zweimal mit Aktivkohle nach Zugabe von etwas Wasser behandelt. Durch Umkristallisation aus einem Methanol-Wasser-Gemisch wurde das vorstehend beschriebene 3,3'-Diamino-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon vom Schmelzpunkt 238-238,5°C erhalten. Die Analyse dieser Verbindung bestätigte ihre Identität, nachgewiesen durch die folgenden Analysenwerte: 50,7% (51,4%) C, 4,4% (4,3%) H, 9,5% (10,0%) N.

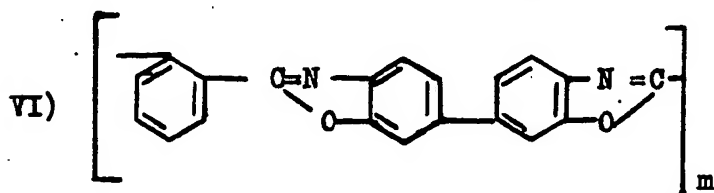
Beispiel 1

Ein Gemisch von 4,32 g (0,02 Mol) 3,3'-Dihydroxybenzidin, 2,96 g (0,02 Mol) Phthalsäureanhydrid und 25 ml redestilliertem Kresol wurde in ein Dreihals-Reaktionsgefäß gegeben, das

009817/1746

BAD ORIGINAL

mit einem Stickstoffeintritt, Rührer, Thermometer und Destillationsaufsatz versehen war. Das Gemisch wurde allmählich auf die Rückflußtemperatur erhitzt, wobei eine klare Lösung erhalten wurde, die dann 1 Stunde bei der Rückflußtemperatur des Gemisches gehalten wurde, wobei etwa 2 ml Destillat abgenommen wurden, das aus Kresol und Wasser bestand. Das verbleibende Kresol wurde unter vermindertem Druck destilliert und das restliche Harz 1,5 Stunden bei 300°C und einem Druck von 0,002 mm Hg gehalten, wobei ein Polymerisat erhalten wurde, das trotz der Tatsache, daß es 1,5 Stunden unter Vakuum bei 300°C gehalten worden war, noch in heißem Kresol löslich war. Dieses Polymere bestand aus wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel

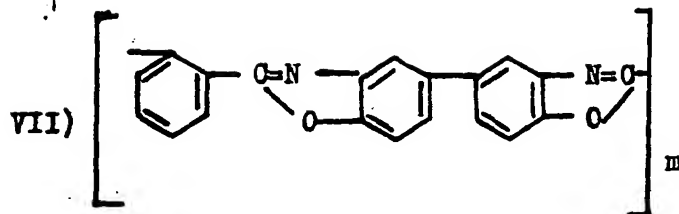


worin m eine ganze Zahl von mehr als 30 ist. Das Polymere hatte eine Grenzviskosität von 0,44 bei 25°C in konzentrierter H₂SO₄ und wurde bei 300°C weich.

Auf die vorstehend beschriebene Weise wurde ein gleicher Versuch durchgeführt mit der Ausnahme, daß 10 g Phenol an Stelle des Kresols als Lösungsmittel verwendet wurden. Auch hier wurde eine Lösung des Polybenzoxazols der Formel VI erhalten.

Beispiel 2

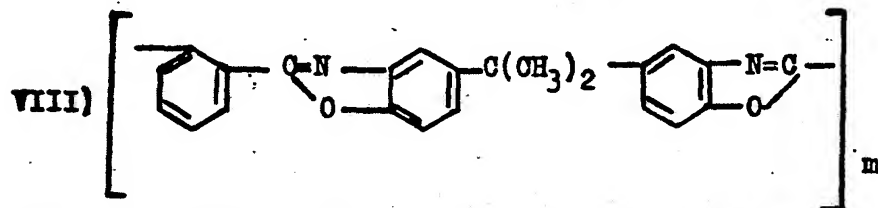
Durch Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit 3,3'-Diamino-4,4'-dihydroxybiphenyl im gleichen Mengenverhältnis und auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wurde ein Polybenzoxazol erhalten, das aus wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel



bestand, in der m eine ganze Zahl von mehr als 30 ist.

Beispiel 3

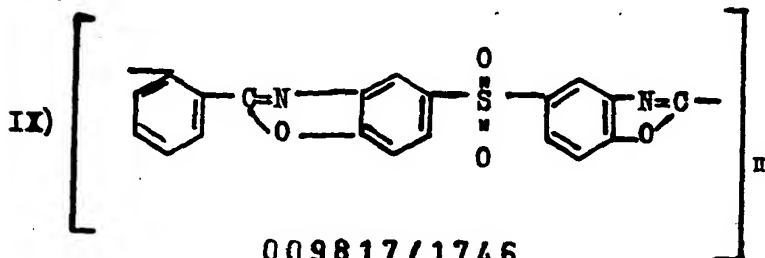
Eine Lösung eines Gemisches, das aus Äquimolaren Konzentrationen von Phthalsäureanhydrid und 2,2'-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)propan (hergestellt auf die vorstehend beschriebene Weise) bestand, in Dimethylacetamid wird etwa bei Raumtemperatur etwa 1 Stunde gerührt. Durch Entfernung des Lösungsmittels und Behandlung des restlichen Harzes auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wird ein Polymeres erhalten, das aus wiederkehrenden Einheiten der Formel



bestand, in der m eine ganze Zahl von mehr als 30 ist.

Beispiel 4

Eine Lösung gleicher molarer Mengen Phthalsäureanhydrid und 3,3'-Diamino-4,4'-dihydroxydiphenylsulfon (hergestellt auf die oben beschriebene Weise) in Dimethylacetamid wird etwa 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Behandlung der Lösung auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise wird ein Polymeres erhalten, das aus wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel



009817/1746

BAD ORIGINAL

besteht, in der m eine ganze Zahl von mehr als 30 ist.

Beispiel 5

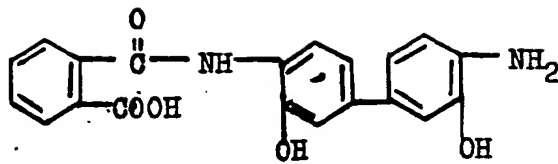
Ein Gemisch von 2,16 g (0,01 Mol) 3,3'-Dihydroxybenzidin, 1,48 g (0,01 Mol) Phthalsäureanhydrid und 20 g *o*-Terphenyl wurde in ein Reaktionsgefäß gegeben. Das Gemisch wurde unter Stickstoff und unter Rühren erhitzt, wobei die Temperatur allmählich innerhalb von 30 Minuten auf 330-332°C erhöht wurde. Bei dieser Temperatur setzte Rückfluß des *o*-Terphenyls ein. Das Wasser, das sich bei etwa 130°C zu bilden begann, und während dieser Heizperiode allmählich entwickelt wurde, wurde entfernt. Das Gemisch wurde dann weitere 5,5 Stunden am Rückfluß erhitzt. Bei Abkühlung wurde das Polymere bei 220°C ausgefällt. Das Gemisch wurde auf etwa 60°C gekühlt. Durch Zusatz von 500 ml Aceton wurde das Polymere von *o*-Terphenyl befreit. Das Polymere wurde filtriert, mit erhitztem Aceton gewaschen und getrocknet, wobei das Polybenzoxazol der Formel VI in praktisch theoretischer Ausbeute erhalten wurde.

Wenn der vorstehend beschriebene Versuch wiederholt wurde mit der Ausnahme, daß *o*-Phenylphenol an Stelle von *o*-Terphenyl verwendet und das Gemisch der Bestandteile auf die Rückflußtemperatur der Masse (etwa 280°C) erhitzt und das Polymere auf die oben beschriebene Weise isoliert wurde, wurde wiederum ein Polybenzoxazol erhalten, das aus wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel VI bestand.

Beispiel 6

In 25 ml *N*-Methyl-2-pyrrolidon wurden 2,16 g 3,3'-Dihydroxybenzidin und 1,48 g Phthalsäureanhydrid gelöst. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur (etwa 25-30°C) etwa 30 Minuten gerührt, wobei ein Produkt erhalten wurde, dessen Zusammensetzung der folgenden Formel entsprach:

009817/1746



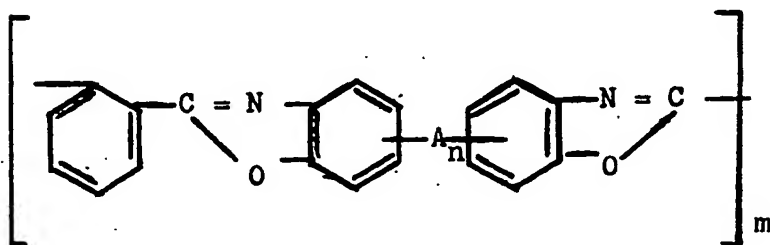
Die Lösung wurde dann mit Wasser gemischt, wobei dieses Produkt ausgefällt wurde. Die erhaltene Verbindung wurde 1 Stunde unter Stickstoff bei einer Temperatur zwischen 300 und 400°C gehalten, wobei ein in Kresol lösliches Polymerisat erhalten wurde, das aus wiederkehrenden Struktureinheiten der Formel VI bestand. Die Identität dieses Polymeren wurde durch die Analyse bestätigt, die folgende Werte ergab: 77,3% (77,5%) Kohlenstoff, 3,2% (3,2%) Wasserstoff und 9,1% (9,0%) Stickstoff.

Natürlich können außer den in den vorstehenden Beispielen genannten Diaminoverbindungen andere Diaminoverbindungen, die unter die Formel II fallen, im Rahmen der Erfindung mit Phthalsäureanhydrid verwendet werden. Ebenso können auch andere Lösungsmittel verwendet und die zur Herstellung des Polymeren angewendeten Bedingungen innerhalb weiter Grenzen geändert werden.

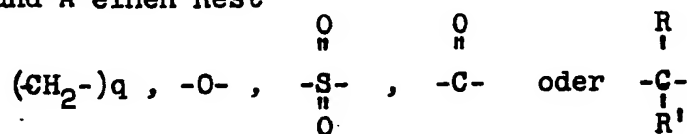
Ferner können natürlich andere modifizierende Mittel, wie Füllstoffe (z.B. Ruß, Kieselsäure, Glasfasern usw.), Wärme- und Lichtstabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente den Polymeren zugemischt werden, ohne den Rahmen der Erfindung zu verlassen. Die vorstehend beschriebenen Polybenzoxazole können mit anderen Harzen, z.B. Phenolharzen, Harnstoffformaldehydharzen, Maleaminharzen, Polyimidharzen, Polyäthylenterephthalaten usw., zu neuen Produkten kombiniert werden.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von Polybenzoxazolen mit wiederkehrenden Einheiten der Formel



in der n Null oder 1 und m eine Zahl größer als 30 ist und A einen Rest



bedeutet, wobei R und R' einwertige Kohlenwasserstoffreste und q 1 bis 8 bedeuten, und in der A in p-Stellung zu den Stickstoff- oder den Sauerstoffatomen steht, dadurch gekennzeichnet, daß man Diamine der Formel



mit Phthalsäureanhydrid umgesetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in einem Lösungsmittel für beide Reaktionsteilnehmer durchgeführt wird.

DOCKET NO: MCU-12 666

SERIAL NO: _____

APPLICANT: Andreas Walter et al.

LERNER AND GREENBERG P.A.

P.O. BOX 2480

HOLLYWOOD, FLORIDA 33022

TEL. (954) 925-1100
